

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-164316  
(43)Date of publication of application : 17.09.1984

C08F240/00

(51)Int.Cl.

(21)Application number : 58-037304  
(22)Date of filing : 09.03.1983

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD  
(72)Inventor : MIZUI KIMIYA  
OHIRA AKIO  
TAKEDA MASAMI

## (54) HYDROCARBON RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrocarbon resin having a high softening point and a low melt viscosity and suited for use in hot-melt adhesives, etc., by copolymerizing a specified hydrocarbon component with a compound selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, etc.

CONSTITUTION: A mixture is prepared from about 20W98mol% (A) hydrocarbon component selected from the group consisting of 2W10C linear unsaturated hydrocarbons (e.g., propylene or isoprene) and 8W16C aromatic hydrocarbons having an unsaturated side chain (e.g., styrene) and about 80W2mol% (B) at least one component selected from the group consisting of 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidenenorbornanes, alkylidenecyclohexanes, vinylnorbornanes, vinylcyclohexanes, and cyclohexenes. This monomer mixture is copolymerized in the presence of a catalyst to obtain the purpose hydrocarbon resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開

昭59—164316

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 240/00

識別記号

庁内整理番号  
6681—4J

⑰ 公開 昭和59年(1984)9月17日

発明の数 5  
審査請求 未請求

(全 18 頁)

⑱ 炭化水素樹脂

⑲ 特 願 昭58—37304  
⑳ 出 願 昭58(1983)3月9日  
㉑ 発 明 者 水井公也  
大竹市御園一丁目2番4号  
㉒ 発 明 者 大平明男

岩国市平田六丁目52番26号  
㉓ 発 明 者 竹田雅美  
大竹市御園一丁目2番6号  
㉔ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
㉕ 代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素樹脂

2. 特許請求の範囲

- (1) 炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(A)と、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン類、2-ノルボルネン類、アルキリデンノルボルナン類、アルキリデンシクロヘキサン類、ビニルノルボルナン類、ビニルシクロヘキサン類およびシクロヘキセン類から選ばれる少なくとも1成分(B)とから実質的になる共重合体であつて、成分(A)の単位が約20ないし約98モル%および成分(B)の単位が約2ないし約80モル%の範囲内の割合で共重合している炭化水素樹脂。
- (2) 約60ないし約170℃の軟化点、約10ないし約10000cPの熔融粘度および約300ないし約3000の範囲内の数平均分子量を有す

る特許請求の範囲第(1)項記載の炭化水素樹脂。

- (3) 炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(A)と、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン類、2-ノルボルネン類、アルキリデンノルボルナン類、アルキリデンシクロヘキサン類、ビニルノルボルナン類、ビニルシクロヘキサン類およびシクロヘキセン類の群から選ばれる少なくとも1成分(B)とから実質的になる単体混合物を重合触媒の存在下に重合させることを特徴とする、成分(A)の単位約20ないし約98モル%および成分(B)の単位約2ないし約80モル%の割合で共重合している炭化水素樹脂の製造方法。
- (4) 炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(A)と、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン類、2-ノルボルネン類、アルキリ

特開昭59-164316(2)

デンノルボルナン類、アルキリデンシクロヘキササン類、ビニルノルボルナン類、ビニルシクロヘキササン類およびシクロヘキセン類の群から選ばれる少なくとも1成分(Ⅱ)とから実質的に共重合体であつて、成分(Ⅱ)の単位が約20ないし約98モル%および成分(Ⅲ)の単位が約2ないし約80モル%の範囲内の割合で共重合している炭化水素樹脂からなるタンキフアイヤー。

(5) 炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(Ⅳ)と、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン類、2-ノルボルネン類、アルキリデンノルボルナン類、アルキリデンシクロヘキササン類、ビニルノルボルナン類、ビニルシクロヘキササン類およびシクロヘキセン類の群から選ばれる少なくとも1成分(Ⅱ)とから実質的に共重合体であつて、成分(Ⅳ)の単位が約20ないし約98モル%および成分(Ⅲ)の単位

が約80ないし約2モル%の範囲内の割合で共重合している炭化水素樹脂からなる塗料用配合剤。

(6) 炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(Ⅳ)と、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン類、2-ノルボルネン類、アルキリデンノルボルナン類、アルキリデンシクロヘキササン類、ビニルノルボルナン類、ビニルシクロヘキササン類およびシクロヘキセン類の群から選ばれる少なくとも1成分(Ⅱ)とから実質的に共重合体であつて、成分(Ⅳ)の単位が約20ないし約98モル%および成分(Ⅲ)の単位が約80ないし約2モル%の範囲内の割合で共重合している炭化水素樹脂に、不飽和カルボン酸類、それらの酸無水物またはそれらのエステルをグラフト共重合させた変性炭化水素樹脂。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素樹脂、その製造方法およびその用途に関する。更に詳しくは、軟化点が高くかつ低溶解粘度の新規な炭化水素樹脂、その製造方法およびその用途に関する。更には、炭化水素樹脂の変性物に関する。

従来より、感圧接着剤、ホットメルト粘着剤、塗料、トラフィックペイントなどの分野において、粘着剤原料を含めたタンキフアイヤー(粘着性付与剤)としてロジン系樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂などが使用できることが知られている。これらの中では、ロジン系樹脂が最も食用されているが、この樹脂は原料を天然物に依存しているために、近年の著しい需要の伸びに対処できない。そこで、最近では、それを代替すべく種々の石油系炭化水素樹脂の開発が進められ、その一つとして1,3-ペンタジエン、イソプレン、2-メチル-2-ブテンなどのC<sub>5</sub>系留分をフリーデル・クラフツ触媒などにより重合して

得られる炭化水素樹脂などが用いられるようになってきている。

ところで、最近のホットメルト粘着剤においては、作業速度の向上、均一な塗布量を維持する必要性などから、またトラフィックペイントにおいても、交通量の増大に伴う作業速度の向上、乾燥速度の向上などの施工性改善への要求の高まりなどから、低溶解粘度型の粘着付与剤の必要性がさげられている。しかしながら、前述のC<sub>5</sub>系炭化水素樹脂などにおいては、低粘度化を図れば軟化点の低下を余儀なくされ、それに伴つて耐熱性も劣るようになり、また耐熱性の向上を図ると高溶解粘度となり、低溶解粘度でかつ耐熱性(高軟化点)を有する炭化水素樹脂は得られていなかった。

そこで、本発明者らは、軟化点が高くかつ低溶解粘度の炭化水素樹脂について種々検討の結果、炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(Ⅳ)と、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン類、2-ノ

特開明59-164316(コ)

ノボルネン類、アルキリデンノボルナン類、ビニルノボルナン類、ビニルシクロヘキサエン類、アルキリデンシクロヘキサエン類およびシクロヘキセン類から選ばれる少なくとも1成分(B)とから実質的になる特定割合の共重合体がかかる要求を満足せしめること、かかる共重合体よりなる炭化水素樹脂が圧縮強度、耐候性などにもすぐれた適性を有するタックファイヤーや塗料用配合剤として使用し得ることを見出した。更に該炭化水素樹脂を不飽和カルボン酸類やそれらの誘導体で変性した変性炭化水素樹脂はトラフィックペイントの粘結付与剤として優れていることも見出し、ここに本発明を完成させることができた。

なお炭素数2の鎖状不飽和炭化水素であるエチレンと1,2-ジヒドロシクロペンタジエンの共重合体が米国特許2,883,372に提案されている。このポリマーは剛性や靱性に優れた高分子量ポリマーであり、成形品としては優れているが、本発明の粘着性付与剤等としては不適なものである。従つて、本発明は、炭素数2ないし10の鎖状不

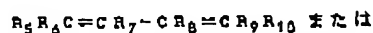
ビニルシクロヘキサエン類およびシクロヘキセン類の群から選ばれる少なくとも1成分(B)とから実質的になる単量体混合物を重合触媒の存在下に重合させることを特徴とする、成分(A)の単位約20ないし約98モル%および成分(B)の単位約80ないし約2モル%の割合で共重合している炭化水素樹脂の製造方法、を製造方法とし、さらに、炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(A)と、1,2-ジヒドロシクロペンタジエン類、2-ノボルネン類、アルキリデンノボルナン類、アルキリデンシクロヘキサエン類、ビニルノボルナン類、ビニルシクロヘキサエン類およびシクロヘキセン類の群から選ばれる少なくとも1成分(B)とから実質的になる共重合体であつて、成分(A)の単位が約20ないし約98モル%、また成分(B)の単位が約80ないし約2モル%の範囲内の割合で共重合している炭化水素樹脂からなるタックファイヤーおよび塗料用樹脂、を用途発明とする。

飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(A)と、1,2-ジヒドロシクロペンタジエン類、2-ノボルネン類、アルキリデンノボルナン類、アルキリデンシクロヘキサエン類、ビニルノボルナン類、ビニルシクロヘキサエン類およびシクロヘキセン類から選ばれる少なくとも1成分(B)とから実質的になる共重合体であつて、成分(A)の単位が約20ないし約98モル%、また成分(B)の単位が約80ないし約2モル%の範囲内の割合で共重合している炭化水素樹脂、および該炭化水素樹脂に不飽和カルボン酸類、それらの酸無水物またはそれらのエステルをグラフト共重合させた変性炭化水素樹脂、を物質発明とし、炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素および炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の群から選ばれる炭化水素成分(A)と、1,2-ジヒドロシクロペンタジエン類、2-ノボルネン類、アルキリデンノボルナン類、アルキリデンシクロヘキサエン類、ビニルノボルナン類、

本発明に係る炭化水素樹脂を形成する炭素数2ないし10の鎖状不飽和炭化水素は、好ましくはモノオレフィンもしくはジオレフィンである。モノオレフィンは、好ましくは一般式

$$R_1R_2C=CR_3R_4$$

(ここで、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ水素原子またはメチル基であり、 $R_4$ は水素原子または炭素数1~6のアルキル基である)で示される化合物であり、具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、2-オクテンなどが挙げられる。また、ジオレフィンは、好ましくは一般式

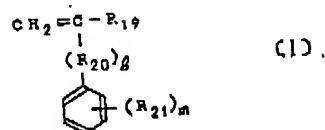


(ここで、 $R_5, R_6, R_9, R_{11}, R_{12}$  および  $R_{17}$  はそれぞれ水素原子またはメチル基であり、 $R_7, R_8, R_{10}, R_{13} \sim R_{16}$  および  $R_{18}$  はそれぞれ水素原子または炭素数1~6のアルキル基であり、 $n$  は1~4

特開昭59-164316(4)

の整数である)で示される化合物であり、具体的には、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、3,4,5-トリメチル-1,6-ヘプタジエンなどが挙げられる。

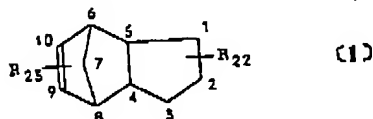
また、同様に炭化水素樹脂を形成する炭素数8ないし16の側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素は、好ましくは下記の各一般式で示される化合物であり、



(ここで、 $\text{R}_{19}$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}_{21}$ は水素原子または炭素数1~6のアルキル基で、 $m$ は0~3の整数であり、 $n$ が2~3のとき $\text{R}_{21}$ は同一または異なるものであり得、 $\text{R}_{20}$ は飽和または不飽和の炭化水素側で、 $8$ は0または1である)、具体的には、例えば、ステレン、ビニルト

水素を多く含んでいるもの、あるいは重合全成分に対し30重量%以上これらの炭化水素類を含むように調整したものなどが用いられる。更に、これらを主原料とする限り、少量の他の不飽和化合物が含有されていてもよいが、その含有量が多くなると、得られる炭化水素樹脂の軟化点が低下するおそれがあるので、その許容割合は本発明の目的を阻害しない範囲に限られる。

これらの炭化水素類と共重合される1,2-ジヒドロシクロペンタジエン類は下記の一般式で示される化合物であり、



(ここで、1ないし5-位に位置する $\text{R}_{22}$ および6ないし10-位に位置する $\text{R}_{23}$ は水素原子または低級アルキル基である)、具体的には、1,2-ジヒドロシクロペンタジエン、9-メチル-1,2-ジヒドロシクロペンタジエン、3,9-ジメチル

ルエン、 $\alpha$ -メチルステレン、イソプロピニルトルエン、第3ブチルステレン、アリルベンゼン、 $\beta$ -第3ブチルアリルベンゼンなどが挙げられる。

以上で例示した炭化水素類の中で、樹脂性能の点から特に好ましいものとしては、炭素数4~6の鎖状ジオレフィン、炭素数8~10の芳香族アルケニル化合物が挙げられる。

これらの炭化水素類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上の同族化合物の混合物、更にはモノオレフィンとジオレフィン、モノオレフィンと側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素、ジオレフィンと側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素、モノオレフィンとジオレフィンと側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化水素の混合物などとして用いられる。一般に、このような混合物として

は、例えば $\text{C}_4$ 留分、ジエン抽出物の $\text{C}_4$ 留分、 $\text{C}_5$ 留分、イソアレン抽出物の $\text{C}_5$ 留分、 $\text{C}_9$ 留分あるいはこれらの任意割合の混合物などナフサ分留油留分として得られるものの中で、鎖状不飽和炭化水素あるいは側鎖に不飽和結合を有する芳香族炭化

ル-1,2-ジヒドロシクロペンタジエン、9-エチル-1,2-ジヒドロシクロペンタジエン、1-エチル-9-メチル-1,2-ジヒドロシクロペンタジエン、などが挙げられる。

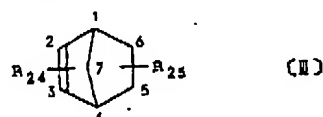
これらの1,2-ジヒドロシクロペンタジエン類は、公知の方法によつて得られる。例えばUSP 2,883,372には、酸素のない状態でDiels-Alder反応によりシクロペンタジエンとその6倍重量のシクロペンテンを200°C、7時間反応させて1,2-ジヒドロシクロペンタジエンを得る方法が開示されている。置換基を有するシクロペンタジエンやシクロペンテンを用いれば、置換基を有する1,2-ジヒドロシクロペンタジエンを得ることができる。また、シクロペンタジエンを気相で熱分解し、1,2-ジヒドロシクロペンタジエンとシクロペンテンを製造する方法がUSP 4,139,569に開示されている。

用いられる1,2-ジヒドロシクロペンタジエン類は実質的に純粋なものが望ましいことが当然であるが、これらの重合成分中に約60重量%以

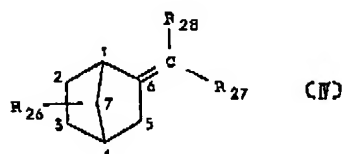
特開昭59-164316(5)

上の純度を有していれば、この他にもシクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン、シクロペンタジエンオリゴマー(三量体以上)の水素化物や部分水素化物、たとえば非重合性成分であるシクロペンタン、テトラヒドロシクロペンタジエンまたはその誘導体などを含んでいてもよい。ただし、生成炭化水素樹脂の色相を悪化させ、またゲルの生成を伴うことがあるので、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、三量体以上のシクロペンタジエンオリゴマーとその誘導体などは、この重合成分中10重量%以下のものを用いることが望ましい。

共重合体に使用する2-ノルボルネン類は、下記的一般式で示される化合物であり、



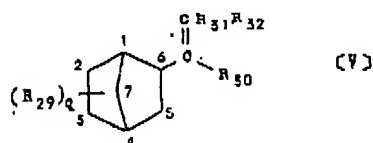
(ここで、2、3または7-位に位置する $R_{24}$ および5、6-位に位置する $R_{25}$ は水素原子または低級



(1ないし5、7-位に位置する $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ は水素原子または低級アルキル基であり、具体的には、イソブリティデンノルボルナン、エチリデンノルボルナン、メチレンノルボルナン、インブチリデン-メチルノルボルナン類などを挙げることができる。

これらのアルキリデンノルボルナン類は、後述のビニルノルボルナン類を製造する際の部分水素添加性化によつて得られる。

共重合に使用するビニルノルボルナン類は、下記的一般式で示される化合物であり、



アルキル基である)、具体的には、ノルボルネン、2-メチル-2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、6-メチル-2-ノルボルネン、2,5-ジメチル-2-ノルボルネン、2,6-ジメチル-2-ノルボルネン、2-エチル-5-メチル-2-ノルボルネン、2,5-ジエチル-2-ノルボルネン、2-エチル-5-α-プロピル-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

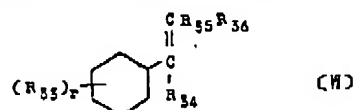
これらの2-ノルボルネン類は、公知の方法によつて得られる。例えばシクロペンタジエンとエチレンのDiels-Alder反応によつて2-ノルボルネンが得られる(Rouben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" Bd (1972), p445)。置換基を有するシクロペンタジエンやプロピレンなどのオレフィン類を用いれば、置換基を有する2-ノルボルネン類を得ることができる。

共重合に使用するアルキリデンノルボルナン類は、下記的一般式で示される化合物であり、

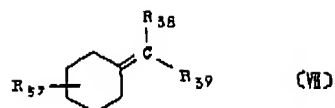
(ここで、2,3,5,7-位に位置する $R_{29}$ および $R_{30}$ ないし $R_{32}$ は水素原子または低級アルキル基であり、 $q$ は1ないし4の整数を示す)、具体的には、ビニルノルボルナン、イソプロベニルノルボルナン、2-メチル-ビニルノルボルナン、プロベニルノルボルナンなどを挙げるができる。

これらビニルノルボルナン類は、ブタジエンやイソブレンなどの共役ジオレフィン類とシクロペンタジエン類をDiels-Alder反応させ、得られるビニル-2-ノルボルネン類をパラジウム触媒を用いて部分水素することによつて得ることができる。

共重合に使用するビニルシクロヘキサン類、アルキリデンシクロヘキサン類およびシクロヘキセン類は、下記的一般式で示される化合物であり、



特開昭59-164316(6)



(ここで、 $R_{35}$ ないし $R_{40}$ は水素原子または低級アルキル基であり、 $r$ は1ないし5の整数を示す)、具体的には、ビニルシクロヘキサゲン、イソプロベニルシクロヘキサゲン、4-メチルビニルシクロヘキサゲン、イソプロベニル-3-メチルシクロヘキサゲン、3-メチルビニルシクロヘキサゲンなどのビニルシクロヘキサゲン類、メチレンシクロヘキサゲン、エチリデンシクロヘキサゲン、イソプロピリデンシクロヘキサゲン、イソブチリデンメチルシクロヘキサゲン、アリのアリリデンシクロヘキサゲン、3-イソプロピル-6-メチルシクロヘキサゲン、3-イソプロピルシクロヘキサゲン、4-エチル-1-メチルシクロヘキサゲン、

含有されていてもよいが、その含有量が大きくなると、得られる炭化水素樹脂の軟化点が低下するおそれがあるので、その許容割合は本発明の目的を阻害しない範囲に限られる。

成分(A)の炭化水素類と成分(B)の炭化水素類との共重合に際しては、一般に成分(B)の反応性が成分(A)の反応性よりも低いので、成分(B)を成分(A)と同等量もしくは同等量以上使用し、これを予め触媒と接触させておき、次に成分(A)を少量ずつ吹き込むかあるいは添加する方法を用いることにより、成分(B)の反応性を高め、その重合単位の割合を増加させることが望ましい。

成分(B)との共重合性が高い点で成分(A)の炭素数2ないし10の環状不飽和炭化水素としてはジオレフィン類、とくに共役ジオレフィン類、なかでも立体障害の少ない1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-ブタジエンの使用が好ましい。また、側鎖に不飽和基を有する芳香族炭化水素の中では一般式(1)において $R_{19}$ が水素原子で $g$ が0のもの、具体的には、ス

ン、4-エチル-2-メチルシクロヘキサゲンなどのシクロヘキサゲン類を挙げることができる。

これらビニルシクロヘキサゲン類およびシクロヘキサゲン類は、フタジエンやイソプレンなどの1,3-ジエン類からDiels-Alder反応により得られるビニルシクロヘキサゲン類を部分水添することによつて得ることができる(Chemical Abstracts 60, 7925d, 同61, 8200c)。またアルキリデンシクロヘキサゲン類はビニルシクロヘキサゲン類の部分水添異性化(同73, 25016c, 82, 72550v)によつて得ることができる。

共重合に使用する成分(B)としての1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン類、2-ノルボルネン類、アルキリデンノルボルナン類、アルキリデンシクロヘキサゲン類、ビニルノルボルナン類、ビニルシクロヘキサゲン類およびシクロヘキサゲン類は各々単独として使用することもできるし、任意の組合せで使用してもよい。また1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン類以外の成分(B)においても、これらを主原料とする限り、少量の他の不飽和化合物が

テレン、ビニルトルエン、第5ブチルビニルトルエンなどが、同様の理由で好んで用いられる。

共重合触媒としては、前記炭化水素類の単独重合および共重合触媒として公知のものがそのまま使用できる。即ち、カチオン性触媒、アニオン性触媒、イオン配位触媒、ラジカル触媒などが用いられる。

カチオン性重合触媒には、例えば石油学会誌第16巻第10号第865~867頁(1973)記載のカチオン性重合触媒、具体的には $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $BF_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $SnCl_5$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlRCl_2$  ( $R$ :アルキル基)、 $AlEt_3-H_2O$ 、 $CCl_3COOH$ 、 $H_2SO_4$ などがあり、これらの中では、炭化水素樹脂の収率が高く、色相が良く、軟化点の高いものが得られ易い点で、 $AlEt_3$ 、特に $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ などがすぐれている。

アニオン性重合触媒には、例えば石油学会誌第16巻第9号第779~784頁(1973)記載の炭化水素類の単独重合および共重合触媒、具体的には、 $K$ 、 $KR$ 、 $Na$ 、 $NaR$ 、 $Li$ 、 $LiR$ 、 $SnZn(R)_6$ 、

特開昭59-164316(7)

$CuZn(R)_4$  (R: アルキル基) などがあり、これらの中では、Li および LiR が成分 (a) の反応性を高め、色相が良くかつ軟化点の高い炭化水素樹脂を与えるので好ましい。

イオン配位重合触媒には、例えば石油学会誌第16巻第8号第699~704頁(1973)記載のチーグラ系触媒、具体的には Ti, V, Cr, Zr のハライド、 $\beta$ -ジケトン塩、アルコラートなどと  $Al_2(R)_3$ ,  $Al_2(R)_3 \cdot X_{3-n}$ , LiR,  $MgRX$  (R: アルキル基, X: ハロゲン原子, n: 1 または 2), LiR などとの組合せがあり、これらの中では、Ti または V のハライドとアルキルアルミニウム化合物との組合せが、成分 (a) の反応性を高めるので特に好ましい。

これらのイオン配位重合触媒は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などのモノオレフィン、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジオレフィンなどの環状不飽和炭化水素を用いたときに特に好ましい触媒で

などの炭化水素樹脂の使用が可能である。この他に、アニオン性重合触媒では、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が、カチオン性重合触媒では、ジクロルメタン、エチルクロリド、1,2-ジクロルエタン、クロルベンゼンなどの塩素化合物溶媒が、またラジカル重合触媒では、乳化またはけん濁重合法を採用すれば水が、それぞれ使用できる。

重合温度としては、一般  $10^\circ\text{C}$  ~ 約  $150^\circ\text{C}$  の範囲が選択でき、また重合時間としては、約  $1/2$  ~ 10 時間の範囲内が用いられる。圧力は、常圧または加圧下という条件が一般に用いられる。共重合反応終了後は、常法に従って残存する触媒を処理し、未反応成分と反応溶媒とを蒸留あるいは炭化水素樹脂の貧溶媒中に加えることなどによつて除去し、目的とする炭化水素樹脂を得ることができる。

得られる炭化水素樹脂は、成分 (a) の単位が約 20 ~ 98 モル%、好ましくは約 20 ~ 80 モル%、特に

ある。

ラジカル重合触媒には、例えば石油学会誌第16巻第10号第867~871頁(1973)記載のラジカル重合触媒、具体的にはベンゾイルパーオキシド、第3ブチルハイドロパーオキシドなどの過산화物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化水素-第1鉄化合物、過硫酸カリウム-亜硫酸ナトリウムなどのレドックス系触媒があり、これらのラジカル重合触媒は設定された重合温度に応じてこれらの中から適当に選ばれる。

一般に、これらのラジカル重合触媒は、炭化水素が共役ジオレフィンまたはスチレン系化合物のときに好ましい触媒として用いられる。

以上の各重合触媒の使用量は、触媒の種類、共単量体の組合せ、重合温度、重合時間などによつても異なるが、一般に単量体に対して約 0.01 ~ 10 モル% である。重合溶媒は、用いてもあるいは用いなくてもよいが、すべての触媒系に対し、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン

好ましくは約 40 ~ 60 モル% であり、また成分 (a) の単位が約 80 ~ 200 モル%、好ましくは約 80 ~ 200 モル%、特に好ましくは約 60 ~ 40 モル% であり、一般に約  $60^\circ\text{C}$  ないし  $170^\circ\text{C}$ 、好ましくは約  $80^\circ\text{C}$  ~  $140^\circ\text{C}$  の軟化点 (JIS K-2531 による環球法)、約 10 ないし約 10000 cP 以下、好ましくは約 500 ~ 1000 cP の熔融粘度 (エミラー粘度計、樹脂温度  $200^\circ\text{C}$ ) および約 300 ~ 3000、好ましくは約 400 ~ 1000 の分子量 (GPC 法 (ポリスチレン換算法: 数平均分子量)) を有している。

成分 (a) の単位が 2 モル% 以下の場合、得られる炭化水素樹脂の粘度を低くしようとすると軟化点が低くなり、逆に軟化点を高くしようとすると粘度も高くなってしまうため、粘着剤、接着剤もしくは塗料用配合剤として用いるには、十分な作業性と性能のバランスが得られない。また、この単位が 80 モル% 以上では、成分 (a) の構造に基因して、単重合性が乏しくなるため、例えば触媒濃度を異常に高くすることなどが必要となり、製造上の困難性を増すばかりではなく、品質的にも分子量



特開昭59-164316(B)

を増加させ銀いので、軟化点が低く、色相に劣り、熱安定性も悪いといった問題を生ずるようになる。

これに対して、本発明で規定された割合の各単位の範囲内、特にその好ましい範囲内では、軟化点の割に溶解粘度が低く、色相、耐熱性共にすぐれた炭化水素樹脂が得られ、しかも成分(向)を単独重合するときよりも、触媒の使用量が少なくてすむ。この好ましい範囲以外の規定された重合単位の共重合体は、好ましい範囲の単位を有する炭化水素樹脂の性能は示さないが、成分(向)の単位を有しない同種の樹脂と比較して、軟化点の割に溶解粘度が低く、他の重合体との相溶性などの改善効果が認められる。

本発明に係る炭化水素樹脂は、ホットメルト粘着剤や感圧粘着剤などのタフキファイヤー(粘着付与剤)として優れた性質を有する。

粘着剤用の組成物には、一般にエチレン・酢酸ビニル共重合体などの基体樹脂に粘着付与剤ならびに必要に応じてワックスおよびその他の添加剤を配合したホットメルト粘着剤と天然ゴムや合成

ゴムなどの基体樹脂に粘着付与剤ならびに必要に応じて溶剤およびその他の添加剤を配合した感圧粘着剤とがある。前者のホットメルト粘着剤は一般に製本、製缶、木工、ラミネート、シーラ、コーティング加工等の分野において粘着剤あるいは塗工剤として使用されている。また、後者の感圧粘着剤は一般に紙、布地、プラスチックフィルムなどの基材にコーティングされて粘着テープやラベルなどの用途に供されている。これらの粘着剤組成物にはいずれの場合にも基体樹脂に粘着付与剤が配合される。とくにホットメルト粘着剤の場合には、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの基体樹脂およびワックスとの相溶性、粘着性、溶解粘度、可塑性などのほかに耐熱安定性、耐光安定性、色相などの良いことが要求される。

一方、感圧粘着剤用の粘着付与剤の場合にも、天然ゴムや合成ゴムなどの基体樹脂との相溶性が優れていること、溶剤への溶解性が良好であること、化学的に安定であり耐水性に優れていること、色相が良好であること、臭気が強くないことなど

の性質を併せ持つことが要求されている。

本発明に係る炭化水素樹脂がタフキファイヤーとして感圧粘着剤に使用される場合には、基体樹脂として具体的には、たとえば、天然ゴム、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソプレン、ブチルゴム、ポリクロロブレン、エチレン・プロピレン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体等のゴム状重合体を使用される。

またホットメルト粘着剤として使用される場合には、基体樹脂として具体的には、たとえば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリ酢酸ビニルなどが使用される。ホットメルト粘着剤組成物の場合には、基体樹脂としてエチレン・酢酸ビニル共重合体を使用することがとくに好ましい。

本発明に係る炭化水素樹脂を粘着付与剤とに用いる場合の基体樹脂との配合割合は、ホットメルト粘着剤組成物および感圧粘着剤組成物によつて多少異なる。ホットメルト粘着剤組成物の場合には、粘着付与剤の配合割合は基体樹脂100重量部に対して通常20ないし300重量部、好ましくは30ないし200重量部の範囲であり、感圧粘着剤の場合には基体樹脂100重量部に対して通常20ないし200重量部、好ましくは30ないし150重量部の範囲である。

本発明にかかる炭化水素樹脂を使用した粘着剤組成物には粘着付与剤および基体樹脂の必須成分の他に、必要に応じて種々の添加剤が配合される。たとえば、ホットメルト粘着剤組成物の場合には、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどの可塑剤、融点が40ないし65℃程度の石油系のペラフィンワックス、ポリオレフィン系ワックス、マイクロワックスなどのワックス類、フェノール系またはビスフェノール系の有機化合物、金属石炭等の抗酸化剤などがあげられる。また、感圧粘

特開昭59-164316(9)

剤組成物の場合には、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、マシーンオイル、プロセスオイル、ポリブテンなどの可塑剤、炭酸カルシウム、亜鉛鹽、酸化チタン、シリカなどの充填剤、アミン系、ケトン-アミン系、フェノール系などの老化防止剤、安定剤などがあげられる。これらの添加剤の配合割合には任意適量である。

本発明にかかる炭化水素樹脂を使用した接着剤組成物を調製する方法は、ホットメルト接着剤組成物の場合と感圧接着剤の場合とで異なる。ホットメルト接着剤組成物を調製する方法としては、粘着付与剤の炭化水素樹脂、前記基体樹脂および必要に応じて前述種々の添加剤からなる混合物を加熱溶融下に攪拌して均一な溶液を調製し、これを用途に応じて粒状、フレーク状、ペレット状、棒状などに冷却下に成形する。このホットメルト接着剤組成物は再び溶融して接着剤の用途に供される。たとえば、接着の用途に供する場合に、成形品のコーナ-接着では棒状の配合体を溶接ガンに充填するなどして使用される。一方、

感圧接着剤を調製する方法としては、粘着付与剤としての本発明にかかる炭化水素樹脂、前記基体樹脂および必要に応じて前述の種々の添加剤からなる混合物をロール上で混練するかあるいは適当な溶媒中で溶解させるなどの通常の方法によつて調製することができる。

本発明にかかる炭化水素樹脂を使用した接着剤組成物のうちでホットメルト接着剤組成物を接着剤または塗工剤として使用すると、本発明にかかる炭化水素樹脂は基体樹脂との相溶性に優れ、耐熱安定性、色相ならびに臭氣に優れているので、均一なホットメルト組成物が得られ、このホットメルト組成物は耐熱安定性および色相に優れ、しかもホットメルト組成物調製時ならびに使用時の臭氣が少ないという利点がある。また、本発明の炭化水素樹脂を感圧接着剤組成物に使用しても、粘着付与剤の炭化水素樹脂は前述の特徴の他に耐候性に優れているので、均一な感圧接着剤組成物が得られ、この感圧接着剤組成物は色相および耐候性に優れしかも臭氣が少ないという利点を有し

ている。

本発明の炭化水素樹脂を使用した接着剤組成物は後に実施例によつて具体的に説明する。なお、実施例において、炭化水素樹脂の評価を次の方法によつて行つた。

- (1) 軟化点 JIS K-5663
- (2) 色 相 ASTM D1544-58T
- (3) 耐熱安定性

炭化水素樹脂5gを試験管(内径16mm)に取り、これを200℃に保つた恒温槽中に3時間浸した後、ASTM D1544-58Tの方法により色相で示した。

- (4) 臭 気

加熱溶融時(200℃)の臭氣の弱いものから強い刺激臭を示すものまでをA、B、Cの3段階に分けて評価した。

また本発明にかかる炭化水素樹脂は塗料用配合剤として用いることができる。すなわち本発明にかかる炭化水素樹脂は塗膜形成要素の成分として使用することができる。

この用途に本発明の炭化水素樹脂を使用する場合には、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤あるいはミネラルスピリット、ミネラルターベンなどの芳香族炭化水素含有溶剤に溶解させ、この溶液に顔料、その他必要に応じて乾燥剤、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、乾性油などを配合して塗料組成物とすることができる。

とくにアルキッド樹脂塗料などに本発明の炭化水素樹脂を用いるのが好ましい。この場合の本炭化水素樹脂の配合割合は他の成分にもよるが、固型分で10ないし70重量%が適当である。

本発明の炭化水素樹脂をアルキッド樹脂塗料に使用すると、本炭化水素樹脂は塗料溶剤に溶解させた場合の粘度が低いため、ハケ塗り作業などの塗装作業性が向上するほか、本炭化水素樹脂に残存する二重結合のため、アマニ油などの他の成分と共に乾燥剤の作用を受けて指触乾燥性などの乾燥性が向上する。更に、本発明の炭化水素樹脂を

特開昭59-164316(10)

使用したアルキッド樹脂塗料は耐候性、耐水性、付着性、耐熱性などにもすぐれている。

なお本発明の炭化水素樹脂は界面活性剤などによつて油性以外に水性エマルジョン塗料にも使用することができる。この場合には、本発明の炭化水素樹脂に対し0.1ないし10重量%、好ましくは0.2ないし5.0重量%の界面活性剤を使用し、常法によつてエマルジョン化することができる。

さらに本発明にかかる炭化水素樹脂の不飽和カルボン酸またはその誘導体による変性(特公昭50-39451号公報など参照)、水素付加による変性(米国特許第3,356,660号明細書など参照)などの公知方法を適用した変性物は、高軟化点でしかも低熔融粘度であり、タック、接着力、凝集力などの点ですぐれているため、未変性の炭化水素樹脂と同様にタックファイヤーや塗料用配合剤として用いられるほか、接着力や凝集力向上のための反応剤としても使用することができる。

とくに本発明にかかる炭化水素樹脂を不飽和カルボン酸またはその誘導体により変性した変性炭

酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、シトラコン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、グルタコン酸ジメチルなどの不飽和ジカルボン酸のエステルが好適であるが、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル等の不飽和モノカルボン酸またはそのエステルをも用いることができる。グラフト共重合変性成分のうちでは、 $\alpha,\beta$ -不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物であることが好ましく、とくにマレイン酸または無水マレイン酸であることが好ましい。

変性炭化水素樹脂は、本発明にかかる炭化水素樹脂をグラフト共重合変性成分として例示した前記不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルとを、加熱下に反応させることにより得られる。このグラフト共重合反応は、該炭化水素樹脂100重量部に対して通常0.01ないし10重量部、好ましくは0.1ないし5重量部の前記グラフト共重合変性成分を加熱することにより実施される。グラフト共重合反応の際の温度は通常140ないし250℃、好ましくは160ないし220℃の範囲であ

炭化水素樹脂は、熱溶融型トラフィックペイント用粘結付与剤とに用いると、上記性質のほかにも色相、耐熱安定性、耐候安定性、充填剤沈降性、施工性、耐汚染性、圧縮強度および耐ヘアークラック性などに優れた性能を示す。とくに本発明の変性炭化水素樹脂は溶融時に低粘度を示すので、施工性が著しく向上する。

本発明にかかる炭化水素樹脂を不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性させる場合には、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物などの不飽和ジカルボン酸の酸無水物、マレイン酸モノメチル、シトラコン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル、グルタコン

り、また反応を促進させるために通常のラジカル重合開始剤の存在下に反応を行うことも可能である。反応終了後の混合物中に未反応の前記グラフト共重合変性成分が存在する場合には、これを除去、その他の常法によつて除去することが望ましい。また、グラフト共重合反応は必要に応じて溶剤系炭化水素溶液または芳香族系炭化水素溶液の存在下に実施することもできる。

本発明にかかる炭化水素樹脂を変性した変性炭化水素樹脂を後述するトラフィックペイントに使用する場合の好ましい変性程度はケン化価0.1ないし50、とくに好ましくは0.2ないし30であり、軟化点は70ないし120℃で、とくに好ましくは80ないし110℃であり、200℃で測定した熔融粘度は40ないし300cPで、とくに好ましくは50ないし200cPである。色相(ガードナー、200℃)は10以下、好ましくは8以下である。

次に、該変性炭化水素樹脂を粘結付与剤として配合した熱溶融型トラフィックペイント用組成物について説明する。この熱溶融型トラフィックペ

特開昭59-164316(11)

イント用組成物には前記変性炭化水素樹脂からなる粘結付与剤(a)の他に、通常は、チタン白、亜鉛華、黄鉛、ベンガラ、フタロシアニングリーンなどの顔料(b)；炭酸カルシウム、珪砂、寒水砂、タルク、硫酸カルシウムなどの充填剤(c)；ガラスビーズまたはカットガラスなどの光反射性物質あるいは滑り防止性物質(d)などが配合され、その他に必要に応じて、マレイン化ロジンなどのロジン変性物、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのような前記の変性炭化水素樹脂(a)以外の粘結付与剤(e)；合成ワックス、パラフィンワックス、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、流動パラフィン、塩化ジフェニル、アルキッド系樹脂、動物油などの可塑剤(f)；耐熱安定剤(g)；耐候安定剤(h)などが配合される。

本発明の変性炭化水素樹脂を熱溶融型トラフィックペイント用組成物に配合する場合の配合割合は、前記の変性炭化水素樹脂からなる粘結付与剤(a)100重量部に対して、顔料(b)は2ないし200

のいずれの熱溶融型トラフィックペイント用組成物にも、必要に応じて本発明の変性炭化水素樹脂からなる粘結付与剤(a)以外の粘結付与剤(e)、可塑剤(f)、耐熱安定剤(g)あるいは耐候安定剤(h)をそれぞれ適宜配合することができる。

本発明の変性炭化水素樹脂を使用した熱溶融型トラフィックペイント用組成物を調製する方法としては、変性炭化水素樹脂からなる粘結付与剤を溶融状態で攪拌しながら顔料、充填剤、光反射性物質あるいは滑り防止性物質および必要に応じてその他の成分を配合する方法、あるいは全成分を混合した後に溶融させる方法などをあげることができる。

本発明の変性炭化水素樹脂を使用した熱溶融型トラフィックペイント用組成物は通常の熱溶融型トラフィックペイント塗装施工機によつて容易に施工することができる。

以上に即述したように、本発明の変性炭化水素樹脂を使用した熱溶融型トラフィックペイント用組成物は、該組成物の充填剤の沈降性および耐熱

安定性の範囲、充填剤(c)は50ないし1000重量部の範囲、光反射性物質あるいは滑り防止性物質(d)は30ないし200重量部の範囲、変性炭化水素樹脂以外の粘結付与剤(e)は10ないし1000重量部の範囲である。その他の可塑剤(f)、耐熱安定剤(g)および耐候安定剤(h)については必要に応じて適宜量が配合される。

本発明の変性炭化水素樹脂を使用した熱溶融型トラフィックペイント用組成物には、その組成物中に含有される成分によつて、たとえば次の種類のものがある。すなわち、変性炭化水素樹脂からなる粘結付与剤(a)、顔料(b)および充填剤(c)を含有する熱溶融型トラフィックペイント用組成物；変性炭化水素樹脂からなる粘結付与剤(a)、顔料(b)、充填剤(c)および光反射性物質あるいは滑り防止性物質(d)を含有する熱溶融型トラフィックペイント用組成物；変性炭化水素樹脂からなる粘結付与剤(a)、顔料(b)および光反射性物質あるいは滑り防止性物質(d)を含有する熱溶融型トラフィックペイント用組成物などを例示することができる。これら

安定性などの組成物の物性に優れ、該組成物から得られた塗膜の耐候性、耐汚染性、圧縮強度が改善されかつヘアークラックの発生が抑制されるなど塗膜の物性が改善されるほか、溶融時の粘度が低いため施工性が向上するという特徴を有している。

本発明の変性炭化水素樹脂を使用した熱溶融型トラフィックペイント用組成物を実施例によつて後に具体的に説明する。なお、実施例および比較例において粘結付与剤として使用した本発明の変性炭化水素樹脂を実施例に示した。また、熱溶融型トラフィックペイント用組成物の調製法およびその評価方法を次に示した。

#### (1) 熱溶融型トラフィックペイント用組成物の調製方法

変性炭化水素樹脂および/あるいはマレイン化ロジン、アルキッド樹脂、チタン白、炭酸カルシウムおよびガラスビーズを所定の割合で200℃で30分間混合して均一な組成物を調製した。

特開昭59-164316(12)

(2) 評価方法

(i) 熱溶融型トラフィックペイント用組成物の硬化点

JIS K5665の方法に従って測定した。

(ii) 熱溶融型トラフィックペイント用組成物の溶融粘度

(1)で調製した熱溶融型トラフィックペイント用組成物の温度を200℃にした後、EMILA型回転粘度計(デンマーク、EMILA社製)により剪断速度 $17600\text{ s}^{-1}$ で測定した。

(iii) 熱溶融型トラフィックペイント用組成物の流動度

(1)で調製した熱溶融型トラフィックペイント用組成物を200℃で溶融撹拌し、金属製の杓(31mmφ、高さ24mm)でその一部をすばやくすくい取り、平滑なアルミ板上に30mmの高さから流し落した。硬化して円板状となった組成物の長径(a)と短径(b)を測定し、その平均値 $\{(a+b)/2\}$ をもって流動度とした。

(iv) 熱溶融型トラフィックペイント用組成物の

出した。

(vii) 塗膜の耐候性

(1)で調製した熱溶融型トラフィックペイント用組成物からJIS K5665の5および6に記載された方法に従って白色塗膜試験片を作成した。この試験片を(vi)に示した方法で促進劣化させた後、(vi)に示す方法でカラースタジオでb値を測定し、このb値によって劣化促進黄色度を表わした。この劣化促進黄色度によって塗膜の耐候性を表わした。

(viii) 塗膜の耐汚染性

(1)で調製した熱溶融型トラフィックペイント用組成物からJIS K5665の5および6に記載された方法に従って試験片を作成した。その24時間後に塗膜上に赤土95重量部およびカーボンブラック5重量部よりなる粉末を散布した後、はけで該粉末を除去し、塗膜の白色度を(vi)に従って測定して汚染後白色度の保持率(vii)で示した。

充填剤の沈降性

(1)で調製した熱溶融型トラフィックペイント用組成物を50mlのビーカーに満たし、240℃で2時間静置した後に冷却、硬化させ、垂直面で切断し、切断面における充填剤の沈降率(viii)によって表わした。

(ix) 熱溶融型トラフィックペイント用組成物の耐熱安定性

(1)で調製した熱溶融型トラフィックペイント用組成物を240℃で2時間加熱した後、JIS K5665の5および6に記載された方法で試験片を作成し、塗膜の白色度を(vi)の方法に従って測定して、加熱前と比較した。

(x) 塗膜の白色度

(1)で調製した熱溶融型トラフィックペイント用組成物からJIS K5665の5および6に記載された方法に従って試験片を作成し、カラースタジオでL、a、b値を測定し、これらの値から白色度
$$W(\%) = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$
を算

(xi) 塗膜の圧縮強度

JIS K5665に従って測定した。ただし、圧縮強度は1分間50mmとした。

(xii) 塗膜のヘアークラック

(1)で調製した熱溶融型トラフィックペイント用組成物からJIS K5665の5および6に記載された方法に従って試験片を作成した。その試験片をサンシャインウエザオメーター(スガ試験機社製)によって、ブラックベネル温度 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ 、スプレー9ml/h $\times$ 、相対湿度約50%、照射時間120hrなる条件下で劣化促進試験を行った。その結果、外観の変化を次の4段階で評価した。

A: 変化なし

B: 細いヘアークラックが出現

C: 太いヘアークラックが出現

D: 多数の太いヘアークラックが出現

以下、実施例によって本願発明を具体的に説明する。

特開昭59-164316(13)

### 参考例 A

1ℓオートクレーブ(BUS 304製)の攪拌翼に予め金網製触媒装入管を固定しておく。この管の中に日産ガードラー社製パラジウム系触媒0.68gを5g入れる。次にオートクレーブの中へ5-ビニル-2-ノルボルネン(1)を500g加える。

そして、水素ボンベから水素を加え、温度80℃、圧力10kg/cm<sup>2</sup>で約6時間反応させた。

放冷・脱圧後内容物を取り出した。

次いで、蒸留により、沸点61~62℃/39mmHgのA留分460gを得た。

この得られた組成は下記の通りだった。

2-ビニルノルボルナン	(1)	38.5%
2-エチリデンノルボルナン	(2)	60.1%
未知成分		1.4%

放冷・脱圧後内容物を取り出した。

次いで分留により、沸点105~174℃のB留分60g、および沸点174~184℃のC留分250gを得た。

得られたB留分、C留分の組成を下記に示す。

	B留分	C留分
4-イソプロピル-1-シクロヘキセンを主成分とするジヒドロイソプレングリマー	10.9	5.4
2-イソプロピル-2-ノルボルナン、2-イソプロピリデンノルボルナンを主成分とするジヒドロ-イソブレン・シクロペンタジエンコグダイマー	72.5	37.7
ジヒドロシクロペンタジエン	11.2	55.2
テトラヒドロシクロペンタジエン	0.9	1.5
ジヒドロイソブレンダイマー	4.5	0.2
合 計	100.0 重量%	100.0 重量%

### 参考例 B

1ℓオートクレーブ(BUS 304製)にイソブレン272gを入れ、145℃に昇温した。その中にシクロペンタジエン265gを連続的に2時間かけて加えた。その後4時間攪拌を続けた。圧力はその間14kg/cm<sup>2</sup>から7kg/cm<sup>2</sup>に下がった。

放冷脱圧後内容物を取り出した。

この得られた組成は下記の通りだった。

イソブレン	14.2%
5-イソプロピル-2-ノルボルナン	16.4%
DCPD	44.7%
その他	24.7%

次いで1ℓオートクレーブ(BUS 304製)の攪拌翼に予め金網製触媒装入管を固定し、その管の中に日産ガードラー社製パラジウム系触媒0.68gを5g入れる。この中へ上記組成の内容物を500g加えた。

そして、水素ボンベから水素を加え、温度80℃、圧力10kg/cm<sup>2</sup>で8時間反応させた。

### 実施例 1~11

容量1ℓのガラス製オートクレーブに所定量の触媒および溶媒の一部(200g)を仕込み、攪拌下に表1に示す環状オレフィンおよび各種のジオレフィン、更に溶媒の残りを混合物として耐圧シリンダーよりゆっくり注入する。この際、温度を60℃に保つように加温または冷却を行ない、各単量体の注入を約15分間で行った。更に、この温度で約2時間重合反応を継続した後、メタノールを加えて触媒を分解し、水洗した。重合油をガラスフィルターでろ過し、ゲルの生成の有無をチェックした後、油液を濃縮して炭化水素樹脂を得た。得られた炭化水素樹脂の性状は、次の表1に示される。

表 1

実 施 例			1	2	3	4	5	6
共 重 合 反 応	環状オレフィン	名 称	生成参考例A	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
		使用量(g)	45	91	91	91	91	115
	コモノマー	名 称	1,3-ペンタジエン	1,3-ペンタジエン	1,3-ペンタジエン	イソブレン	イソブレン	1,3-ブタジエン
		使用量(g)	50	50	25	50	50	50
	溶 媒	名 称	キシレン-ヘキサン	キシレン-ヘキサン	キシレン	トルエン	トルエン	トルエン
		使用量(g)	90-34	20-165	151	185	185	214
触 媒	式	$\text{A} \text{ B C } \text{ B}_3$	$\text{A} \text{ B C } \text{ B}_3$	$\text{A} \text{ B C } \text{ B}_3$	$\text{A} \text{ B C } \text{ B}_3$	$\text{A} \text{ B C } \text{ B}_2$	$\text{A} \text{ B C } \text{ B}_3$	
	使用量(g)	1.3	1.9	1.5	1.9	1.9	2.2	
ゲルの生成量(g)			なし	なし	なし	なし	なし	なし
炭化水素樹脂	収 量 (g)		78	90	70	95	93	107
	環状オレフィン単位(モル%)		24	31	50	33	32	34
特 性	軟化点(JIS K-2551環状法)( $^{\circ}\text{C}$ )		94	112	96	101	98	99
	色 相(JIS K-5400ガードナー法)		5	5	6	5	5	6
	溶解粘度(エミラー粘度計200 $^{\circ}\text{C}$ )(cP)		100	220	75	140	100	170
	数平均分子量		640	750	580	680	650	700
相 溶 性	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル19重量%)		○	○	○	○	○	○
	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル28重量%)		○	○	○	○	○	○
	天然ゴム		○	○	○	○	○	○
	変性ロジン		○	○	○	○	○	○
	耐 熱 性		8	8	9	8	8	9

表1(続き)

表1(続き)

実 施 例			7	8	9	10	11
共 重 合 反 応	環状オレフィン	名 称	生成参考例A	2-ノボルネン	1,2-ジビドロシ クロペンタジエン	生成参考例B	生成参考例C
		使用量(g)	52	68	99	106	102
	コモノマー	名 称	ビニルトルエン	1,3-ペンタジエン	1,3-ペンタジエン	1,3-ペンタジエン	1,3-ペンタジエン
		使用量(g)	50	50	50	50	50
	溶 媒	名 称	ヘキサン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
		使用量(g)	135	156	190	193	197
触 媒		式	$\text{ABCB}_3$	$\text{ABCB}_3$	$\text{ABCB}_3$	$\text{ABCB}_3$	$\text{ABCB}_3$
		使用量(g)	1.4	1.6	2.0	2.0	2.0
ゲルの生成量 (g)			なし	なし	なし	なし	なし
炭化水素樹脂	収 量 (g)		75	103	118	101	94
	環状オレフィン単位(モル%)		36	44	55	34	30
特 性	軟化点(JIS K-2551環状法)( $^{\circ}\text{C}$ )		93	96	94	104	96
	色 相(JIS K-5400ガードナー法)		6	4	6	6.5	7
	溶解粘度(エミラー粘度計200 $^{\circ}\text{C}$ )(cP)		80	145	80	190	90
	数平均分子量		600	690	600	720	620
相 溶 性	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル19重量%)		○	○	○	○	○
	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル28重量%)		○	○	○	○	○
	天然ゴム		○	○	○	○	○
	変性ロジン		○	○	○	○	○
耐 熱 性			9	7	9	9.5	10

特開昭59-164316(15)

(評価方法)

1. 相溶性:

○: 透明、△: 半透明、×: 不透明

- (1) 三井ポリケミカル製品エバフレックス410 (酢酸ビニル含量19重量%)または同210 (同28重量%)と炭化水素樹脂とを、等量宛180℃の熱板上で混合し、これをポリエステルフィルム上に約100μの厚さに塗布して、その塗膜の透明性を評価した。
- (2) 天然ゴムのトルエン10%溶液に、天然ゴムと等量の炭化水素樹脂を溶解させ、これをポリエステルフィルム上に約80μの厚さに塗布して、その塗膜の透明性を評価した。
- (3) トラフィックペイント用として市販されている変性ロジン(マレイン化エステルタイプ; 軟化点94℃、酸価24、溶液粘度150000)と炭化水素樹脂とを、等量宛試験管にとり、180℃の油浴上で溶解、混合し、室温に冷却した混合物について、その透明性を評価した。

2. 耐熱性:

内径15mm、長さ18mmの試験管に炭化水素樹脂25gをとり、200℃の油浴で3時間加熱し、ガードナー法により色相を測定した。

3. 炭化水素樹脂中の環状オレフィン重合単位の割合:

共重合反応前の原料混合物の組成と共重合反応後の重合油の組成をガスクロマトグラフィーと求め、各共重合体の反応量比から求めた。

実施例1で求めた各共重合体の重合単位を表2に示す。

表 2	
2-ビニルノルボルナン	15 1,3-ペンタ 80
2-エチリデンノルボルナン	5 ジエン
環状オレフィン	20 1,3-ペンタ 80 (重合単位) ジエン (重合単位)

比較例 1~4

実施例1~11と同様にして、環状オレフィン含有割合単独重合、イソブレンの単独重合を行う

た。得られた炭化水素樹脂の性状は、次の表3に示される。



特開昭59-164316(16)

表 3

比 較 例			1	2	3	4
共 重 合 反 応	環状オレフィン	名 称	生成参考例A	生成参考例A	生成参考例D	—
		使用量(g)	84	84	87	—
	コモノマー	名 称	—	—	—	イソブレン
		使用量(g)	—	—	—	101
	溶 媒	名 称	キシレン	ヘキサン	ヘキサン	キシレン
		使用量(g)	109	109	111	132
	触 媒	名 称	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
		使用量(g)	1.1	1.1	1.1	1.1
	ゲルの生成量(g)		なし	なし	なし	真全 合体 反が 成ゲ ルに化
	炭化水 素樹脂	収量(g)	22	19	24	
		環状オレフィン単位(モル%)	100	100	100	
	樹脂特 性	軟化点(℃)	液 状	液 状	液 状	
		色 相	12	14	13	
	耐 熱 性		18	>18	>18	

この結果から、環状オレフィン単独ではきわめて重合性が低いこと、しかも得られる炭化水素樹脂の軟化点が低く、色相および耐熱性もきわめて悪いことが判る。

#### 実 施 例 12

攪拌機、温度計、冷却器、滴下ロー、および触媒注入用ゴム栓付きの容量1ℓの四口フラスコに、生成参考例Aで得られた環状オレフィン含有留分197g、溶媒としてベンゼン78gを仕込み、窒素ガス気流中で攪拌下に、三フッ化ホウ素-フェノール錯体3.9gを添加し、40℃にゆつくり加熱する。次いで、スチレン194gを2時間かけて滴下し、その後温度を40～45℃に保ちつつ30分間反応させ、水酸化ナトリウム水溶液で触媒を分解し、水洗、蒸留して、炭化水素樹脂280gを得た。

表 4

ゲルの生成量	なし
炭化水素樹脂	
収量	280g
環状オレフィン単位	27モル%
樹脂特性	
軟化点	96℃
色 相	5.5.
溶解粘度	100cps
数平均分子量	700

#### 実施例13～15、比較例5

実施例1～11と同様にして、次の表5に示される組成の0.5留分を用いて前記参考例で得られた環状オレフィン含有留分との共重合を行った。

特開昭59-164316(17)

表 5

ブテン類	1.0重量%	1,4-ペンタジエン	2.2重量%
ブタジエン	1.0	シクロペンタジエン	1.2
積状 $C_5$ モノオレフィン	14.6	ジシクロペンタジエン	1.1
シクロペンテン	4.3	(重合成分計)	46.0重量%
イソブレン	7.4		
1,3-ペンタジエン	13.2	$C_4 \sim C_6$ 非重合成分	54.0重量%

得られた炭化水素樹脂の性状は、次の表6に示される。

表 6

例			実施例13	実施例14	実施例15	比較例5
炭 素 合 成 反 応	環状オレフィン	名 称 使用量(g)	生成参考例A 81	生成参考例A 51	生成参考例A 21	— —
	C <sub>5</sub> 留分(装5)	使用量(g)	44	109	174	217
	溶 媒	名 称 使用量(g)	キシレン 110	キシレン 75	キシレン-ヘキサン 10-30	キシレン 15
	触 媒	式 使用量(g)	AlEt <sub>3</sub> 1.3	AlEt <sub>3</sub> 1.3	AlEt <sub>3</sub> 1.3	AlEt <sub>3</sub> 1.3
	ゲルの生成量(g)		なし	なし	なし	なし
炭化水素樹脂	収 量 (g)	51	52	53	55	
	環状オレフィン単位(モル%)	68	33	13	0	
樹 脂 特 性	軟化点(JIS K-2551顆粒法)(°C)	96	97	98	96	
	色 相(JIS K-5400ガードナー法)	7	7	7	7	
	熔融粘度(エミラー粘度計200°C)(cP)	80	140	170	210	
	数平均分子量	630	710	900	1320	
相 溶 性	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル19重量%)	○	○	○	×	
	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル28重量%)	○	○	○	×	
	天然ゴム	○	○	○	○	
	変性ロジン	○	○	○	△	

特開昭59-164316(18)

実施例16、比較例6～7

実施例3で得られた炭化水素樹脂100部(重量、以下同じ)に無水マレイン酸0.5部を加え、200℃で2時間反応させ、マレイン化炭化水素樹脂(軟化点99℃、色相6、酸価2.0)を得た。

このマレイン化炭化水素樹脂100部に、可塑剤(徳島精油製品トクシノールIS-110)12部、粗粉状炭酸カルシウム(日東粉化製品寒水砂中30)200部、微粉状炭酸カルシウム(白石カルシウム製品ホワイトンH)200部、酸化チタン(石原産業製品タイベークA-220)66部およびガラスビーズ(東芝ロデー<sup>登録</sup>製品OB-153E)100部を加え、200℃の油浴上で溶融混合し、トラフィックペイントを調製した。その性状は次の表7に示され、比較のために石油樹脂系(比較例6)または酸性ロジン系(比較例7)の市販のトラフィックペイントの性状値を併記した。

この結果から、本発明に係るマレイン化炭化水素樹脂を用いたトラフィックペイントは、低粘度で作業性にすぐれているばかりではなく、圧縮

強度が高く、充填剤の沈降性がなく、耐候性も良いといった従来のものにはみられないすぐれた品質を有していることが判る。

表 7

項 目	実施例16	比較例6	比較例7
軟化点(℃)	106	104	106
溶解粘度(cps)			
200℃	2100	3600	4100
180℃	3800	6700	6500
流動度(mm)	70	60	57
圧縮強度(kg/cm <sup>2</sup> )	450	265	320
充填剤沈降性(%)	なし	15	なし
塗膜白色度	89	89	86
促進膜白色度	90	89	83
ヘアークラック	A	C	B

〔評価方法〕

明細書本文中に記載した方法に従った。

実施例17～18、比較例8

実施例3で得られた炭化水素樹脂(実施例19)、実施例18で得られたマレイン化炭化水素樹脂(実施例20)および市販樹脂(グッドイヤー製品ウィング・タック・プラス)(比較例9)をそれぞれ用い、粘着剤を調製して、粘着テープ性能を調べた。得られた結果は次の表8に示される如くであり、本発明に係る(マレイン化)炭化水素樹脂を用いたものは、市販樹脂よりもタックと接着力の点ですぐれていることが判る。

表 8

項 目	実施例17	実施例18	比較例8
タック(Ball法)	17	17	12
接着力(g/25mm)	3250	3400	2600
凝集力(mm/2hr)	0.1	0.1	0.1

〔評価方法〕

粘着剤原料樹脂100部に、市販のGIB系ブロッック共重合体であるカリフレックス TR-1107

(シエル製品)100部、鉱物油(シエル製品シエルフレックス371H)30部および安定剤(イルガノックス1010)3部を加え、ニーダーで150℃、30分間の混練を行い、粘着剤を調製した。

次に、この粘着剤をポリエステルフィルム(東レ製品ルミラー、厚さ25μ)上にホットメルト塗布機により55μの厚さに塗布し、JIS Z-1522の方法により接着力および凝集力を、またタック法(20℃)によりタックをそれぞれ測定した。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和

Partial English Translation of Specification of JP  
59-164316 A

Page 155, left and lower column, line 1 to Page 158, right  
and upper column, line 15

[ Specification

1. Title of the Invention

Hydrocarbon Resin

2. Scope of Claims for Patent

(1) A hydrocarbon resin substantially composed of a hydrocarbon component(A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain of carbon numbers of 8 to 16, and at least one component(B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidene norbornanes, alkylidene cyclohexanes and vinylnorbornanes and vinylcyclohexanes, wherein about 20 to about 98 % by mole of the units of the component(A) and about 2 to about 80 % by mole of the units of the component(B) are copolymerized.

(2) The hydrocarbon resin according to claim (1), wherein the resin has a softening point of about 60 to about 170°C, a melt viscosity of about 10 to about 10000 cps and a number average molecular weight within a range of about 300 to about 3000.

(3) A process for producing a hydrocarbon resin in which about 20 to about 98 % by mole of the units of the component(A) and about 2 to about 80 % by mole of the units of the component(B) are copolymerized, characterized by polymerizing a monomer mixture substantially composed of a hydrocarbon component(A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain of carbon numbers of 8 to 16, and at least one component(B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes,

alkylidene norbornanes, alkylidene cyclohexanes and vinylnorbornanes and vinylcyclohexanes, in the presence of a polymerization catalyst.

(4) A tackifier made of hydrocarbon resin substantially composed of a hydrocarbon component(A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain of carbon numbers of 8 to 16, and at least one component(B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidene norbornanes, alkylidene cyclohexanes and vinylnorbornanes and vinylcyclohexanes, wherein about 20 to about 98 % by mole of the units of the component(A) and about 2 to about 80 % by mole of the units of the component(B) are copolymerized.

(5) An ingredient for paint made of hydrocarbon resin substantially composed of a hydrocarbon component(A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain of carbon numbers of 8 to 16, and at least one component(B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidene norbornanes, alkylidene cyclohexanes and vinylnorbornanes and vinylcyclohexanes, wherein about 20 to about 98 % by mole of the units of the component(A) and about 2 to about 80 % by mole of the units of the component(B) are copolymerized.

(6) A modified hydrocarbon resin prepared by graft-copolymerizing an unsaturated carboxylic acid, anhydride thereof or ester thereof to a hydrocarbon resin substantially composed of a hydrocarbon component(A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain of carbon numbers of 8 to 16, and at least one component(B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidene

norbornanes, alkylidene cyclohexanes and vinylnorbornanes and vinylcyclohexanes, wherein about 20 to about 98 % by mole of the units of the component(A) and about 2 to about 80 % by mole of the units of the component(B) are copolymerized.

### 3. Detailed Description

The present invention relates to a hydrocarbon resin, a producing process thereof and use thereof. More particularly, a novel hydrocarbon resin having high softening point and low melting viscosity, a producing process thereof and use thereof.

In addition, it relates to a modified product of the hydrocarbon resin.

Hitherto, it is known that a rosin type resin, alkyd resin, epoxy resin and the like as tackifier (agent providing tackiness) containing a raw material as the tackifier in the field of a pressure sensitive adhesive, hot melt tackifier, paint and traffic paint, can be used. Though, among these, the rosin type resin is most generally used, this resin can not deal with a significant growth because it depends on a natural material. Therefore, in recent year, developments of various petroleum hydrocarbon resins as alternative materials are promoted, and as one of them, a hydrocarbon resin obtained by polymerizing a C5-fraction such as 1,3-pentadiene, isoprene and 2-methyl-2-butene with a friedel-craft catalyst or the like, and the like have been used. By the way, from rising of requirements of improvements of operation such improvement of operation speed, a necessity for maintaining an even application amount and the like in a recent hot melt adhesive, and also improvements of operation speed and drying speed caused by increase of traffic in a traffic paint, a necessity of low melting viscosity type tackifier is called. However, in the above-described C5-hydrocarbon resins, when the viscosity is lowered, lowering of a softening point is unavoidable, on the other hand, the heat resistance becomes poor depending on the lowering. Further, when the an improvement of the heat

resistance is tried, the resin becomes high in the viscosity.

Therefore, a hydrocarbon having a low melting viscosity and heat resistance (high softening point) have never been obtained.

As result of various studies about the hydrocarbon having high softening point and a low melting viscosity, the present inventors found that a copolymer substantially composed of a hydrocarbon component (A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain of carbon numbers of 8 to 16, and at least one component (B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidene norbornanes, vinylnorbornanes, alkylidene cyclohexanes and cyclohexenes and having a specific ratio, satisfies the requirements, and the hydro carbon resin composed of the copolymer could be used as a tackifier and compounding material for paints, having a excellent properties such as compression strength and weatherability, could be used.

Further, it was found that a modified hydrocarbon resin obtained by modifying the hydrocarbon resin with unsaturated carboxylic acids or derivatives thereof was excellent as a traffic paints, and herein, the present invention could be completed.

Besides, a copolymer of ethylene as a linear unsaturated hydrocarbon having carbon number of 2 and 1,2-dihydrocyclopentadiene is proposed in US 2,883,372.

This polymer is a high molecular weight polymer excellent in rigidity and toughness and suitable for molded articles, but unsuitable for tackifier and the like of the present invention.

Accordingly, the present inventions are:

a hydrocarbon resin substantially composed of a hydrocarbon component (A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons being carbon numbers of 8 to 16 and having an unsaturated bond in a side chain, and at least

one component(B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidene norbornanes, alkylidene cyclohexanes, vinylnorbornanes, vinylcyclohexanes and cyclohexenes, wherein about 20 to about 98 % by mole of the units of the component(A) and about 2 to about 80 % by mole of the units of the component(B) are copolymerized, and a modified hydrocarbon resin obtained by graft-polymerizing a unsaturated carboxylic acid, anhydride thereof or ester thereof to the hydrocarbon resin, as a material invention;

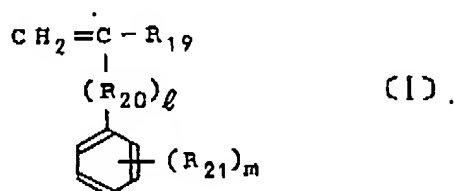
a process for producing a hydrocarbon resin in which about 20 to about 98 % by mole of the units of the component(A) and about 2 to about 80 % by mole of the units of the component(B) are copolymerized, characterized by polymerizing a monomer mixture substantially composed of a hydrocarbon component(A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain of carbon numbers of 8 to 16, and at least one component(B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidene norbornanes, alkylidene cyclohexanes and vinylnorbornanes and vinylcyclohexanes, in the presence of a polymerization catalyst as a process invention; and further,

a tackifier and a resin for a paint made of hydrocarbon resin substantially composed of a hydrocarbon component(A) selected from the group consisting of linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 and aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain of carbon numbers of 8 to 16, and at least one component(B) selected from 1,2-dihydrodicyclopentadienes, 2-norbornenes, alkylidene norbornanes, alkylidene cyclohexanes and vinylnorbornanes and vinylcyclohexanes, wherein about 20 to about 98 % by mole of the units of the component(A) and about 2 to about 80 % by mole of the units of the component(B) are copolymerized, as a use invention.



The linear unsaturated hydrocarbon having 2 to 10 carbons constituting the hydrocarbon resin relating to the present invention, is preferably a monoolefin or diolefin. The monoolefin is preferably a compound represented by the general formula  $R_1R_2C = CR_3R_4$  (herein,  $R_1$ - $R_3$  are respectively a hydrogen or methyl group and  $R_4$  is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 6 carbons.), and specifically ethylene, propylene, 1-butene, 2-butene, isobutylene, 1-pentene, 2-pentene, 1-hexene, 2-hexene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, 2-octene and the like are listed.

Further, the aromatic unsaturated hydrocarbon 8 to 16 carbons, having an unsaturated bond in the side chain is preferably a compound represented by the general formula below:



(herein,  $R_{19}$  is a hydrogen or methyl group,  $R_{21}$  is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 6 carbons,  $m$  is an integer of 0 to 3, when  $m$  is 2 or 3,  $R_{21}$ 's may be the same or different each other,  $R_{20}$  is a saturated or unsaturated hydrocarbon chain, and  $q$  is 0 or 1.), and specifically styrene, vinyl toluene,  $\alpha$ -methylstyrene, isopropenyl toluene, tert-butyl styrene, allylbenzene, p-tert-butyl allylbenzene and the like are listed.

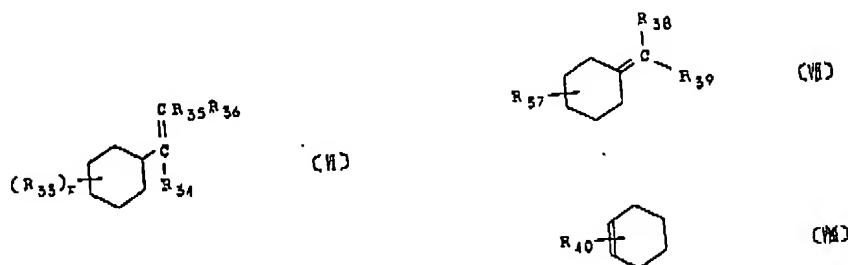
Among hydrocarbons listed, as particularly preferable ones from resin performance, linear diolefin of 4 to 6 carbons and aromatic alkenyl compounds of 8 to 10 carbons are listed.

These hydrocarbons are used alone in each, as a mixture of the same group compounds, further mixture of a monoolefin with a diolefin, a monoolefin with an aromatic hydrocarbon having an unsaturated bond in the side chain, a diolefin with

an aromatic hydrocarbon having an unsaturated bond in the side chain, a monoolefin, a diolefin and an aromatic hydrocarbon having an unsaturated bond in the side chain, or the like.

Page 159, right and lower column, line 13 to page 160, right and upper column, line 2

Vinylcyclohexanes, alkylidene cyclohexanes and cyclohexenes used in copolymerization are compounds represented by the general formula\$ below:



(herein, R33 to R40 are a hydrogen atom or a lower alkyl group, r represents an integer of 1 to 5.), specifically vinylcyclohexanes such as vinylcyclohexane, isopropenyl cyclohexane, 4-methyl vinylcyclohexane, isopropenyl-3-methylcyclohexane, and 3-methyl vinylcyclohexane; alkylidene cyclohexanes such as methylene cyclohexane, ethylidene cyclohexane, isopropylidene cyclohexane and isobutylidene cyclohexane; and cyclohexenes such as cyclohexene, 3-isopropyl-6-methylcyclohexene, 3-isopropyl cyclohexene, 4-ethyl-1-methyl cyclohexene and 4-ethyl-2-methylcyclohexene can be listed.

Page 160, left and lower column, line 5 to page 161, right and lower column, line 10

In copolymerization of the hydrocarbon of the components(A) and the hydrocarbon of the component(B), it is preferable that the component (B) equal or more to the component

(A) in an amount is used because the reactivity of the component (B) is generally lower than that of the component (A) and is contacted previously with a catalyst, next, the component (A) is blown or added little by little thereby heightening the activity and increasing the rate of polymerized units.

As the linear unsaturated hydrocarbons having carbon numbers of 2 to 10 of the component (A), diolefins, particularly conjugated diolefins, among these, 1,3-butadiene, isoprene, 1,3-pentadiene and 2,3-dimethyl-butadiene small in steric hindrance are preferable in use. Further, among aromatic hydrocarbons having an unsaturated bond in a side chain, ones in which R19 is hydrogen and L is 0 in the formula [I], concretely, styrene, vinyltoluene, tert-butylvinyltoluene, etc. preferably used.

As a copolymerization catalyst, known homopolymerization and copolymerization catalysts of the above-described hydrocarbon are used as it is. Namely, cationic catalysts, anionic catalyst, coordinated ion catalysts and radical catalysts are used.

As the cationic catalyst, there are cationic catalysts described in, for example, "Journal of Petroleum Society (Sekiyu Gakkai-shi), Vol.16, No.10, 865-867(1973)), specifically,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlRCl_2$  (R: an alkyl group),  $AlEt_3-H_2O$ ,  $CCl_3COOH$ ,  $H_2SO_4$ , and among these, a Lewis acids such as  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ , etc. are excellent since the yield of the hydrocarbon resin is high, hue is good, the resin of high softening point can be easily obtained.

As the anionic catalyst, there are anionic catalysts described in, for example, "Journal of Petroleum Society (Sekiyu Gakkai-shi), Vol.16, No.9, 779-784(1973)), specifically, K, KR, Na, MaR, Li, LiR,  $SrZn(R)_6$ ,  $CuZn(R)_4$  [R: an alkyl group], and among these, Li and LiR are preferable since the reactivity of the component (B) is heightened, and a hydrocarbon resin having a good hue and high softening point

can be provided.

As the coordinated ionic catalyst, there are Ziegler catalysts described in, for example, "Journal of Petroleum Society (Sekiyu Gakkai-shi), Vol.16, No.8, 699-704(1973)), specifically, combinations of a halide,  $\beta$ -diketone salt or alcoholate of Ti, V, Cr or Zr, with  $Al(R)_3$ ,  $Al(R)_nX_{3-n}$ ,  $LiR$ ,  $MgRX$  [R: an alkyl group, X: a halogen atom, n; 1 or 2],  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlRCl_2$  (R: an alkyl group), or  $LiH$ , and among these, a combination of Ti- or V-halide with an alkylaluminum compound is particularly preferable since the reactivity of the component (B) is heightened.

These ion coordination catalysts are particularly preferable ones when monoolefins such as ethylene, propylene, butane-1, pentene-1, hexane-1 and 4-methylpentene-1 and conjugated diolefins such as 1,3-butadiene, isoprene and 1,3-pentadiene are used.

As the radical catalyst, there are radical catalysts described in, for example, "Journal of Petroleum Society (Sekiyu Gakkai-shi), Vol.16, No.10, 867-871(1973)), specifically, peroxides such as benzoylperoxide and tert-butylhydroperoxide, azo compounds such as azobisisobutyronitrile, redox catalysts such as hydrogen peroxide-Fe(I) compound, potassium persulfate-sodium sulfite, and these catalysts are properly selected therefrom depending on polymerization temperature set.

Generally, these radical catalysts are preferably used when the hydrocarbon is a conjugated diolefin or a styrene.

Though the used amount of each polymerization catalyst described above is varied depending on a polymerization temperature, polymerization time, etc., it is 0.01 to 10 mol% to the monomer. Though a polymerization solvent may be or not used, hydrocarbon solvent such as propane, butane, pentane, hexane, heptane, benzene, toluene and ethylbenzene are usable to all of the catalyst systems. In the anionic polymerization

catalysts, ethers such as diethylether, tetrahydrofuran, dioxane and 1,2-dimethoxyethane, can be used, in the cationic polymerization catalysts, chlorinated solvents such as dichloromethane and chlorobenzene, can be used, and in the radical polymerization catalysts, when a emulsion or suspension polymerization method is applied, water can be respectively used.

The polymerization temperature can be selected within a range of minus several decades degree centigrade to about 150°C and the polymerization time is selected between about a half hour to 10 hours. As the pressure, a condition under ordinary pressure or more is generally used. After completion of the copolymerization, the residual catalyst is treated according to an ordinary method, and the unreacted component and the reaction solvent are removed by distillation or addition of a poor solvent whereby the hydrocarbon resin as a target can be obtained.

The obtained hydrocarbon resin has units of the component (A) of about 20 to 98 mol%, preferably about 20 to 80 mol%, particularly preferably about 40 to 60 mol%, and units of the component (B) of about 80 to 2 mol%, preferably about 80 to 20 mol%, particularly preferably about 60 to 40 mol%, further, a softening point (ring-ball method according to JIS K-2531), melt viscosity (Emilar viscometer, resin temperature: 200°C) of about 10 to about 10000 cps, preferably about 500 to 10 cps, and a molecular weight [GPC method(polystyrene reducing method: number average molecular weight)] of about 300 to 3000, preferably about 400 to 1000.

Page 164, left and upper column, line 19 to left and lower column, line 10

Particularly, when the modified hydrocarbon resin obtained by modifying the hydrocarbon resin relating to the present invention with an unsaturated carboxylic acid or a derivative

thereof is used a tackifier for hot-melt type traffic paint, its exhibits excellent properties such as color, thermal stability, wetherability, filler-sedimentation property, operability, anti-pollution property, compression strength and hair crack resistance. Particularly, because the modified hydrocarbon resin shows low viscosity in a melted state, the operability is markedly improved.

When the hydrocarbon resin is modified with an unsaturated carboxylic acid or derivative thereof, for example, unsaturated carboxylic acids such as maleic acid, sitraconic acid, itaconic acid, gultaconic acid, 2-norbornene-5,6-dicarboxylic acid, 4-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid and 3-methyl-4-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid; anhydrides of the unsaturated carboxylic acids such as maleic anhydride, sitraconic anhydride, itaconic anhydride, glutaconic anhydride and 2-norbornene-5,6-dicarboxylic acid anhydride; esters of unsaturated dicarboxylic acids such as monomethyl maleate, monomethyl sitraconate, monomethyl itaconate, monomethyl glutaconate, dimethyl maleate, dimethyl sitraconate, dimethyl itaconate and dimethyl glutaconate are suitable,, and unsaturated monocarboxylic acids or esters thereof such as acrylic acid, metkacrylic acid, ethylacrylate and methymethacrylate can be also used. Among components for modifying by copolymerization,  $\alpha, \beta$ -unsaturated dicarboxylic acids or anhydrides thereof are preferable, particularly maleic acid or maleic anhydride is preferable.